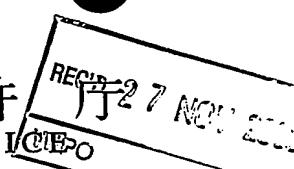


06.11.03

日本国特許
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2002年11月 7日

出願番号 Application Number: 特願2002-323871

[ST. 10/C]: [JP2002-323871]

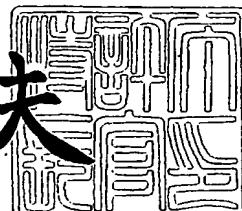
出願人 Applicant(s): 日産化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 4446000
【提出日】 平成14年11月 7日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H05B 33/14
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 722番地1 日産化学工業株式会
社 電子材料研究所内
【氏名】 吉本 卓司
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 722番地1 日産化学工業株式会
社 電子材料研究所内
【氏名】 小野 豪
【特許出願人】
【識別番号】 000003986
【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社
【代表者】 藤本 修一郎
【電話番号】 047-465-1120
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005212
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電荷輸送性ワニス

【特許請求の範囲】

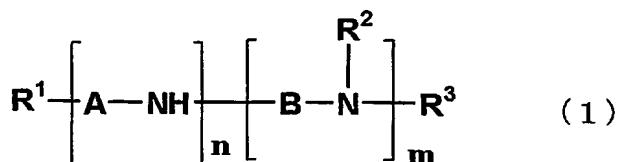
【請求項 1】 少なくとも一種の溶剤に溶解あるいは均一に分散している電荷輸送性オリゴマーまたはポリマーからなる電荷輸送物質を含有する材料に対して、あるいは前記材料中の当該電荷輸送物質に電子あるいは正孔受容性ドーパント物質を加えた材料に対して、20°Cで10~200 mPa·sの粘度を有する高粘度溶剤を添加し、溶解あるいは均一に分散させてなる事を特徴とする電荷輸送性ワニス。

【請求項 2】 電荷輸送性物質が共役単位を有し、一種類の共役単位が連続しているか、又は相異なる共役体の組み合わせで連続している分子量200~5000のオリゴマーである請求項1記載の電荷輸送性ワニス。

【請求項 3】 電荷輸送物質の共役単位が置換もしくは非置換で2~4価のアニリン基、チオフェン基、フラン基、ピロール基、エチニレン基、ビニレン基、フェニレン基、ナフタレン基、オキサジアゾール基、キノリン基、シロール基、シリコン原子、ピリジン基、フェニレンビニレン基、フルオレン基、カルバゾール基、トリアリールアミン基、金属-若しくは無金属-フタロシアニン基及び金属-若しくは無金属-ポルフィリン基である請求項2記載の電荷輸送性ワニス。

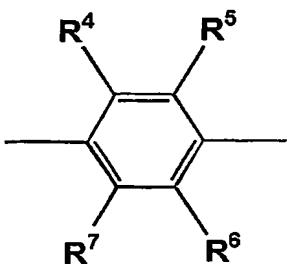
【請求項 4】 電荷輸送物質が一般式(1)

【化1】

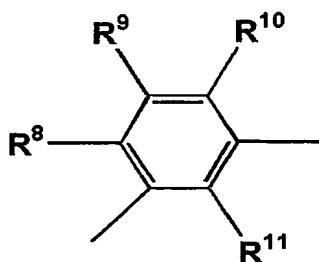


(式中、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立して水素、一価の炭化水素基又はオルガノオキシ基を示し、A及びBはそれぞれ独立に下記一般式(2)又は(3)

【化2】



(2)



(3)

で表される二価の基であり、R⁴～R¹¹はそれぞれ独立して水素、水酸基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン酸基を示し、m及びnはそれぞれ独立に1以上の整数で、m+n≤20を満足する。)

で表されるオリゴアニリン誘導体、あるいは式(1)の酸化体であるキノイミン誘導体と、電子受容性ドーパントとで塩を形成してなる高溶解性電荷輸送性有機材料である請求項1ないし請求項3のいずれかの請求項に記載の電荷輸送性ワニス。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4のいずれかの請求項に記載の電荷輸送性ワニスを使用して作製される正孔注入層、あるいは正孔輸送層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 請求項1ないし請求項4のいずれかの請求項に記載の電荷輸送性ワニスを使用して作製される有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 請求項1ないし請求項4のいずれかの請求項に記載の電荷輸送性ワニスを使用して作製される電荷輸送性薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無欠陥で平坦性の高い電荷輸送性薄膜を形成し、電流、電荷の集

中現象を防いで、電気特性や寿命特性の向上を可能とする電荷輸送性ワニスに関するものである。有機エレクトロルミネッセンス（以下ELと略す）素子、コンデンサー素子、帯電防止膜等への使用が可能である。

【0002】

【従来技術】

有機EL素子、特に低分子系有機EL（以下OLEDと略す）素子はイーストマンコダック社によって有機層の極薄膜化、多層化による機能分離が図られ、駆動電圧が大幅に低下するなど特性は大きく向上した（例えば、非特許文献1参照）。またケンブリッジ大によって高分子発光材料を用いたEL（以下PLEDと略す）素子が見出され（例えば、非特許文献2参照）、近年においては従来のOLED素子に引けを取らないレベルにまで特性は向上している。

【0003】

一方、OLED素子では銅フタロシアニン（CuPC）層を正孔注入層として設ける事によって、駆動電圧の低下や発光効率の向上等の初期特性の向上、また寿命特性の向上が見出され（例えば、非特許文献3参照）、PLED素子においてはポリアニリン系材料（例えば、非特許文献4及び5参照）やポリチオフェン系材料（例えば、非特許文献6参照）を正孔輸送層（バッファ層）として用いる事によって同様の効果が見られる事が示されている。陰極側においても、金属酸化物（例えば、非特許文献7参照）、金属ハロゲン化物（例えば、非特許文献8参照）、金属錯体（例えば、非特許文献9参照）を電子注入層として用いる事によって初期特性が向上する事が見出され、これらの電荷注入層、バッファ層は一般的に使用されるようになった。最近では、低分子オリゴアニリン系材料を用いた有機溶液系の電荷輸送性ワニスが見出され、これを用いて得られる正孔注入層を挿入する事によって、優れたEL素子特性を示す事が見出されている（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

【非特許文献1】

アプライド・フィジックス・レターズ（Applied Physics Letters）、米国、1987年、51巻、p.913-915

【非特許文献2】

ネイチャー (Nature) 、英国、1990年、第347巻、p.539-541

【非特許文献3】

アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters) 、米国、
1996年、69巻、p.2160-2162

【非特許文献4】

ネイチャー (Nature) 、英国、1992年、第357巻、p.477-479

【非特許文献5】

アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters) 、米国、
1994年、64巻、p.1245-1247

【非特許文献6】

アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters) 、米国、
1998年、72巻、p.2660-2662

【非特許文献7】

アイイーイーイー・トランサクションズ・オン・エレクトロン・デバイシズ
(IEEE Transactions on Electron Devices) 、米国、1997年、44巻、p.
1245-1248

【非特許文献8】

アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters) 、米国、
1997年、70巻、p.152-154

【非特許文献9】

ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (Japanese Journal of Applied Physics) 、1999年、第38巻、p.L1348-1350

【特許文献1】

特開2002-151272号公報

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしOLED素子における一般的な正孔注入材料であるCuPCは凹凸が激しく、他の有機層に微量混入する事によって大きく特性を低下させるなどの欠点

がある。またP L E D素子用として現在用いられているポリアニリン系材料、ポリチオフェン系材料は、素子劣化を促進する可能性のある水を溶剤として含む事、溶剤の選択肢が限られる事、材料の凝集や低溶解性によって、均一な成膜が出来る塗布法が限られる事、粘度調節が難しい事等の問題点を含んでいる。溶解性の高い低分子オリゴアニリン系材料を用いた場合にも、成膜条件によっては膜の不均一性に起因する発光ムラが生じやすい場合がある。低分子量の電荷輸送性物質及び電荷受容性ドーパント物質を含む電荷輸送性ワニス、特に結晶性物質を含むワニスにおいては、一般に高い平坦性を示す成膜が難しい。

【0006】

本発明は、低分子量の電荷輸送性物質及び電荷受容性ドーパント物質を使用する系においても高い均一成膜性を有し、特にO L E D素子及びP L E D素子中で用いる事によって優れたE L素子特性、即ち低駆動電圧、高発光効率、長寿命を実現する、電荷輸送性ワニスを提供する事を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

有機電荷輸送性物質、特に分子量500以下の中分子量電荷輸送性オリゴマー物質は、主に $\pi-\pi$ スタッキング効果によって互いの分子間力が強く、且つ分子量の十分大きいポリマー材料と比較して、材料の分散力が乏しいために溶剤を加えてワニスとして成膜を試みた場合、ワニス塗布後の溶剤蒸発時に材料の凝集現象に起因して膜の凹凸が発生しやすい。それに対して電荷輸送性物質、あるいは電荷輸送性物質が溶解あるいは均一に分散しているワニスに、固体の析出を生じさせず、高粘度溶剤を添加する事によって、溶液の流動性を低下させ、溶液の蒸発による成膜を行う際に材料及び溶剤の凝集を抑えて、高い均一成膜性を有する薄膜の作製が可能である事を見出した。

【0008】

即ち、本発明は以下の〔1〕から〔7〕の発明に関する。

〔1〕 少なくとも一種の溶剤に溶解あるいは均一に分散している電荷輸送性オリゴマーまたはポリマーからなる電荷輸送物質を含有する材料に対して、あるいは前記材料中の当該電荷輸送物質に電子あるいは正孔受容性ドーパント物質を加

えた材料に対して、20℃で10～200mPa・sの粘度を有する高粘度溶剤を添加し、溶解あるいは均一に分散させてなる事を特徴とする電荷輸送性ワニス。

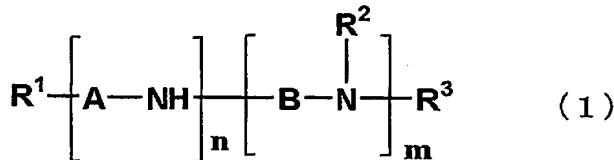
〔2〕 電荷輸送性物質が共役単位を有し、一種類の共役単位が連続しているか又は相異なる共役体の組み合わせで連続している分子量200～5000のオリゴマーである上記〔1〕記載の電荷輸送性ワニス。

〔3〕 電荷輸送物質の共役単位が置換もしくは非置換で2～4価のアニリン基、チオフェン基、フラン基、ピロール基、エチニレン基、ビニレン基、フェニレン基、ナフタレン基、オキサジアゾール基、キノリン基、シロール基、シリコン原子、ピリジン基、フェニレンビニレン基、フルオレン基、カルバゾール基、トリアリールアミン基、金属—若しくは無金属—フタロシアニン基及び金属—若しくは無金属—ポルフィリン基である上記〔2〕記載の電荷輸送性ワニス。

〔4〕 電荷輸送物質が一般式（1）

【0009】

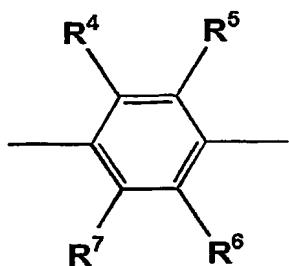
【化3】



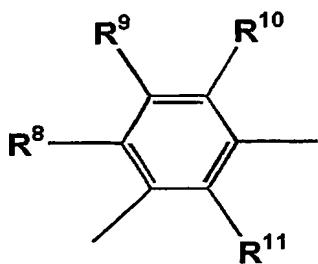
【0010】

（式中、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立して水素、一価の炭化水素基又はオルガノオキシ基を示し、A及びBはそれぞれ独立に下記一般式（2）又は（3）

【化4】



(2)



(3)

【0011】

で表される二価の基であり、R⁴～R¹¹はそれぞれ独立して水素、水酸基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシリル基又はスルホン酸基を示し、m及びnはそれぞれ独立に1以上の整数で、m+n≤20を満足する。)

で表されるオリゴアニリン誘導体、あるいは式(1)の酸化体であるキノイミン誘導体である上記〔1〕ないし〔3〕に記載の電荷輸送性ワニス。

〔5〕 上記〔1〕ないし〔4〕のいずれか一つに記載の電荷輸送性ワニスを使用して作製される正孔注入層、あるいは正孔輸送層を含む有機EL素子。

〔6〕 上記〔1〕ないし〔4〕のいずれか一つに記載の電荷輸送性ワニスを使用して作製される有機EL素子。

〔7〕 上記〔1〕ないし〔4〕のいずれか一つに記載の電荷輸送性ワニスを使用して作製される電荷輸送性薄膜。

【0012】

この方法を用いて得られる電荷輸送性薄膜を有機EL正孔注入層として用いる事により、駆動電圧の低下、発光効率の向上、素子の長寿命化が達成される。高粘度溶剤の添加比率を変更する事によって粘度の調整も可能であり、様々な成膜法、焼成法への対応が可能である。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の電荷輸送性ワニスは、電荷輸送機構の本体である電荷輸送性物質と溶剤との組み合わせ、あるいは電荷輸送性物質と、電荷輸送性物質の電荷輸送能を向上させる電荷受容性ドーパント物質と溶剤の3種の組み合わせである物質を含んでおり、これらは溶剤によって完全に溶解しているか、均一に分散している。

【0014】

ここで電荷輸送性とは、導電性と同義であり、正孔輸送性、電子輸送性、正孔及び電子の両電荷輸送性のいずれかである。電荷輸送性ワニスはそのものに電荷輸送性があるか、ワニスを使用して得られる固体膜に電荷輸送性があるかのいずれかである。

【0015】

本発明で用いる電荷輸送性物質は、溶剤によって溶解または均一に分散する電荷輸送性オリゴマーまたはポリマーであれば特に限定されないが、一種類の連続した共役単位を持つオリゴマーか、相異なる連続した共役単位の組み合わせであるオリゴマーが望ましい。

【0016】

共役単位とは電荷を輸送できる原子、芳香環、共役基であれば良く、特に限定されるものではないが、好ましくは置換もしくは非置換で2～4価のアニリン基、チオフェン基、フラン基、ピロール基、エチニレン基、ビニレン基、フェニレン基、ナフタレン基、オキサジアゾール基、キノリン基、シロール基、シリコン原子、ピリジン基、フェニレンビニレン基、フルオレン基、カルバゾール基、トリアリールアミン基、金属-若しくは無金属-フタロシアニン基及び金属-若しくは無金属-ポルフィリン基を挙げる事が出来る。

【0017】

ここで置換基とは具体的に、それぞれ独立して水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基及びスルホン基が挙げられ、これらの官能基に対してさら

にいずれかの官能基が置換されていてもよい。

【0018】

一価炭化水素基としては具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基及びデシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビシクロヘキシル基等のビシクロアルキル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1又は2又は3-ブテニル基及びヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基、トリル基、ビフェニル基及びナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基及びフェニルシクロヘキシル基等のアラルキル基などや、これらの一価炭化水素基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子、水酸基及びアルコキシ基などで置換されたものを例示することができる。

【0019】

オルガノオキシ基としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基などが挙げられ、これらのアルキル基、アルケニル基及びアリール基としては、上記例示したと同様のものが挙げられる。

【0020】

オルガノアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基及びラウリルアミノ基等のアルキルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基及びジデシルアミノ基等のジアルキルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基及びモルホリノ基などが挙げられる。

【0021】

オルガノシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジ

メチルシリル基及びデシルジメチルシリル基などが挙げられる。

【0022】

オルガノチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシリチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基及びラウリルチオ基などのアルキルチオ基が挙げられる。

【0023】

アシリル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基及びベンゾイル基等が挙げられる。

【0024】

一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基及びアシリル基などにおける炭素数は特に限定されるものではないが、一般に炭素数1～20、好ましくは1～8である。

【0025】

好ましい置換基として、フッ素、スルホン酸基、置換もしくは非置換のオルガノオキシ基、アルキル基及びオルガノシリル基を挙げる事が出来る。

【0026】

共役単位が連結して形成される共役鎖は、環状である部分を含んでいてもよい。

【0027】

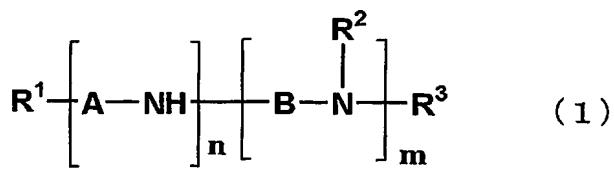
溶解性向上のため電荷輸送性物質の分子量は5000以下である事が望ましく、低揮発性及び電荷輸送性発現のために分子量200以上である事が望ましい。少なくとも一種の溶剤に対して高溶解性を示す物質が良く、少なくとも一種の溶剤に対して高溶解性を示す物質であるならば数平均分子量5000～500000であってもよい。

【0028】

さらに電荷輸送物質として一般式（1）

【0029】

【化5】

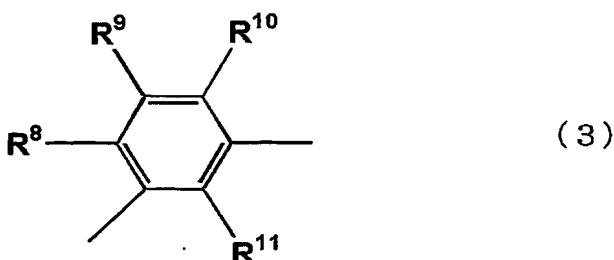
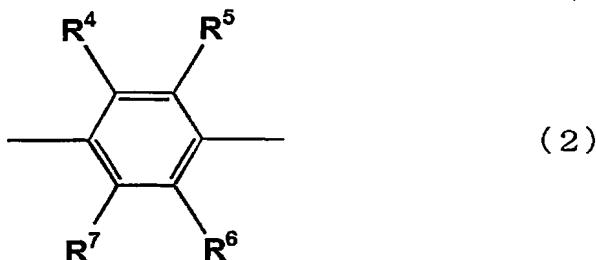


【0030】

(式中、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立して水素、一価炭化水素基又はオルガノオキシ基を示し、A及びBはそれぞれ独立に下記一般式(2)又は(3)

【0031】

【化6】



【0032】

で表される二価の基であり、R⁴～R¹¹はそれぞれ独立して水素、水酸基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン酸基を示し、m及びnはそれぞれ独立に1以上の整数で、m+n≤20を満足する。)

で表されるオリゴアニリン誘導体、あるいは式(1)の酸化体であるキノイミン誘導体が特に好適である。

【0033】

R¹～R¹¹における一価炭化水素基、オルガノオキシ基及びアシル基は、先に述べたものが挙げられる。

【0034】

電荷輸送性物質の合成法としては特に限定されないが、例えば文献、ブレティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン (Bulletin of Chemical Society of Japan)、1994年、第67巻、p. 1749-1752及び、シンセティック・メタルズ (Synthetic Metals)、米国、1997年、第84巻、p. 119-120に記載されているオリゴアニリン合成法や、例えば文献、ヘテロサイクルズ (Heterocycles)、1987年、第26巻、p. 939-942及びヘテロサイクルズ (Heterocycles)、1987年、第26巻、p. 1793-1796に記載されているオリゴチオフェン合成法を挙げる事が出来る。オリゴアニリン誘導体に関してはヒドラジンによる還元操作を行うと更に望ましい。

【0035】

電荷受容性ドーパント物質としては、正孔輸送性物質に対しては電子受容性ドーパント物質を、電子輸送性物質に対しては正孔受容性ドーパント物質を用い、いずれも高い電荷受容性を持つ事が望ましい。溶解性に関しては少なくとも一種の溶剤に溶解するものであれば特に限定されない。

【0036】

電子受容性ドーパントとしては具体的に塩化水素、硫酸、硝酸及びリン酸の様な無機強酸や、塩化アルミニウム (III) (AlCl₃)、四塩化チタン (IV) (TiCl₄)、三臭化ホウ素 (Br₃)、三フッ化ホウ素エーテル錯体 (BF₃·OEt₂)、塩化鉄 (III) (FeCl₃)、塩化銅 (II) (CuCl₂)、五塩化アンチモン (V) (SbCl₅)、五フッ化砒素 (V) (AsF₅)、五フッ化リン (PF₅)、トリス (4-ブロモフェニル) アミニウムヘキサクロロアンチモナート (TBPAPH) の様なルイス酸や、ベンゼンスルホン酸、トリル酸、カンファスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸の様な有機強酸、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ)、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン (DDQ) 及びヨウ素の様な有機あるいは無機酸化剤を挙げる事が出来るがこれに限定されるものではない。

【0037】

正孔受容性ドーパントとしては具体的にアルカリ金属 (Li, Na, K, Cs

) 、リチウムキノリノラート (Li₄) 及びリチウムアセチルアセトナート (Li₂(acac)) 等の金属錯体が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0038】

電荷輸送性物質、電荷受容性ドーパント物質どちらも非晶質固体である事が好ましく、どちらか一方、あるいは双方が非晶質固体ではない場合、双方及び下記記載の溶剤を組み合わせた結果、成膜後に非晶質固体性を示す材料系が好ましい。電荷輸送性物質あるいは電荷受容性ドーパント物質のどちらか一方あるいは双方が結晶性固体の場合、少なくとも一方の物質はランダムな分子間相互作用を有する事が好ましく、低分子化合物の場合、例えば同一分子内に3種類以上の異なる極性官能基を持つものが良い。具体的にはトリフェニルアミンオリゴマーや5-スルホサリチル酸、タイロン、ジヒドロキシベンゼンスルホン酸及びポリスチレンスルホン酸等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0039】

本発明の電荷輸送性ワニスを得る際に用いる高粘度溶剤には、20℃で10～200mPa·sの粘度を有し、常圧で沸点50～300℃の高粘度有機溶剤が少なくとも一種類含まれる。好ましくは、20℃で50～150mPa·sの粘度、常圧で沸点150～250℃の有機溶剤が良い。具体的にはシクロヘキサンオール、エチレングリコール、エチレングリコールジクリシジルエーテル、1,3-オクチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール及びヘキシレングリコール等を挙げる事が出来るがこれに限定されるものではない。

【0040】

本発明の電荷輸送性ワニスを得る際に用いる前記高粘度溶剤の割合は、該ワニスに使用する溶剤全体に対して10～100重量%である。高粘度溶剤の割合は固体が析出しない範囲内である事が好ましく、固体が析出しない場合、高粘度溶剤の割合は50～80%である事が好ましい。

【0041】

電荷輸送性物質及び電荷受容性ドーパント物質をよく溶解する溶剤である高溶

解性溶剤を該ワニスに使用する溶剤全体に対して1～90重量%の割合で混合しても良い。高溶解性溶剤の使用によって、該ワニスは完全に溶解しているか均一に分散している状態となっている事が好ましい。具体的には以下に限定されるものではないが、水、メタノール、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、トルエン及びメタノール等の溶剤が適用される。

【0042】

他に基板への濡れ性を向上、溶剤の表面張力の調整、極性の調整、沸点の調整等の目的で焼成時に膜の平坦性を付与する溶剤を該ワニスに使用する溶剤全体に対して1～90重量%の割合で混合しても良く、1～50重量%であると好ましい。

【0043】

具体的にはブチルセロソルブ、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチルカルビトール、ジアセトンアルコール、 γ -ブチロラクトン及び乳酸エチル等を挙げる事が出来るがこれに限定されるものではない。

【0044】

上記電荷輸送性ワニスを基材上に塗布し、溶剤を蒸発させる事により基材上に電荷輸送性塗膜を形成させる事が出来る。塗布方法としては特に限定されるものではないが、ディップ法、スピンドル法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り等が挙げられ、それぞれ均一な成膜が可能である。溶剤の蒸発法としては特に限定されるものではないが、ホットプレートやオーブンを用いて、適切な雰囲気下、即ち大気、窒素等の不活性ガス、真空中等で蒸発を行い、均一な成膜面を得る事が可能である。焼成温度は溶剤を蒸発させる事が出来れば特に限定されないが、40～250℃で行うのが好ましい。より高い均一成膜性を発現させるため、また基材上で反応を進行させるために2段階以上の温度変化をつけても良い。

【0045】

塗布及び蒸発操作によって得られる電荷輸送性薄膜について、膜厚は特に限定されないが、有機EL素子内で電荷注入層として用いる場合、5～200nmである事が望ましい。膜厚を変化させる方法としては、ワニス中の固形分濃度の変化や塗布時の基板上溶液量変化等の方法がある。

【0046】

本発明の電荷輸送性ワニスを使用するOLED素子の作製方法、使用材料は以下のように挙げる事が出来るがこれに限定されるものではない。

【0047】

使用する電極基板は予め洗剤、アルコール、純水等による液体洗浄を行って浄化しておき、陽極基板では使用直前にオゾン処理、酸素ープラズマ処理等の表面処理を行う事が好ましい。ただし陽極材料が有機物を主成分とする場合、表面処理は行わなくともよい。

【0048】

正孔輸送性ワニスをOLED素子に使用する場合は以下の方法を挙げる事が出来る。

【0049】

陽極基板に対して当該正孔輸送性ワニスを用いて上記の方法により電極上に正孔輸送性薄膜を作製する。これを真空蒸着装置内に導入し、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極金属を順次蒸着してOLED素子とする。発光領域をコントロールするために任意の層間にキャリアブロック層を設けてもよい。

【0050】

陽極材料にはインジウム錫酸化物 (ITO)、インジウム亜鉛酸化物 (IZO) に代表される透明電極が挙げられ、平坦化処理を行ったものが好ましい。高電荷輸送性を有するポリチオフェン誘導体やポリアニリン類を用いる事も出来る。

【0051】

正孔輸送層を形成する材料としては (トリフェニルアミン) ダイマー誘導体 (TPD)、(α-ナフチルジフェニルアミン) ダイマー (α-NPD)、[(トリフェニルアミン) ダイマー]スピロダイマー (Spiro-TAD) 等のトリ

アリールアミン類、4, 4', 4''-トリス[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(m-MTDATA)、4, 4', 4''-トリス[1-ナフチル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(1-TNATA)等のスターバーストアミン類及び5, 5''-ビス-{4-[ビス(4-メチルフェニル)アミノ]フェニル}-2, 2': 5', 2''ターチオフェン(BMA-3T)等のオリゴチオフェン類を挙げる事が出来る。

【0052】

発光層を形成する材料としてはトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)(Alq3)、ビス(8-キノリノラート)亜鉛(II)(Znq2)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)(BA1q)及び4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)等が挙げられ、電子輸送材料あるいは正孔輸送材料と発光性ドーパントを共蒸着することによって発光層を形成してもよい。

【0053】

電子輸送材料としてはAlq3、BA1q、DPVBi、(2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール)(PBD)、トリアゾール誘導体(TAZ)、バソクプロイン(BCP)及びシロール誘導体等が挙げられる。

【0054】

発光性ドーパントとしてはキナクリドン、ルブレン、クマリン540、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)(Ir(ppq)3)及び(1, 10-フェナントロリン)-トリス(4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-ブタン-1, 3-ジオナート)ユーロピウム(III)(Eu(TTA)3phen)等が挙げられる。

【0055】

キャリアプロック層を形成する材料としてPBD、TAZ及びBCPを挙げられる。

【0056】

電子注入層としては、酸化リチウム（Li₂O）、酸化マグネシウム（MgO）、アルミナ（Al₂O₃）、フッ化リチウム（LiF）、フッ化マグネシウム（MgF₂）、フッ化ストロンチウム（SrF₂）、Liq、Li（a c a c）、酢酸リチウム及び安息香酸リチウム等が挙げられる。

【0057】

陰極材料としてはアルミニウム、マグネシウムー銀合金、アルミニウムーリチウム合金、リチウム、ナトリウム、カリウム及びセシウム等が挙げられる。

【0058】

本発明の電荷輸送性ワニスをOLED素子に使用する場合は以下の方法を挙げる事が出来る。

【0059】

陰極基板上に当該電子輸送性ワニスを用いて電子輸送性薄膜を作製し、これを真空蒸着装置内に導入し、上記と同様の材料を用いて電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層を形成した後、陽極材料をスパッタリング等の方法により成膜してOLED素子とする。

【0060】

本発明の電荷輸送性ワニスを用いたPLED素子の作製方法は特に限定されないが、以下の方法が挙げられる。

【0061】

上記OLED素子作製において正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の真空蒸着操作を行う代わりに、発光性電荷輸送性高分子層を形成する事によって本発明の電荷輸送性ワニスによって形成される電荷輸送性薄膜を含むPLED素子を作製する事が出来る。具体的には陽極基板に対して当該正孔輸送性ワニスを用いて上記の方法により電極上に正孔輸送性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに陰極電極を蒸着してPLED素子とする。

【0062】

あるいは陰極基板に対し、当該電子輸送性ワニスを用いて上記の方法により電極上に電子輸送性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに陽極電極をスパッタリング、蒸着、スピンドルコート等の方法により作製し

てP L E D 素子とする。

【0063】

使用する陰極及び陽極材料としては上記O L E D 素子作製時と同様の物質が使用でき、同様の洗浄処理、表面処理を行う事が出来る。

【0064】

発光性電荷輸送性高分子層の形成法としては、発光性電荷輸送性高分子材料あるいはこれに発光性ドーパントを加えた材料に対して、溶剤を加えて溶解あるいは均一に分散し、当該正孔注入層を形成してある電極基板に塗布した後に、溶剤の蒸発により成膜する方法が挙げられる。

【0065】

発光性電荷輸送性高分子材料としてポリ(9, 9-ジアルキルフルオレン) (P D A F) 等のポリフルオレン誘導体、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ)-1, 4-フェニレンビニレン) (M E H-P P V) 等のポリフェニレンビニレン誘導体、ポリ(3-アルキルチオフェン) (P A T) などのポリチオフェン誘導体、ポリビニルカルバゾール (P V C z) 等を挙げる事が出来る。

【0066】

溶剤としてはトルエン、キシレン、クロロホルム等を挙げる事が出来、溶解あるいは均一分散法としては攪拌、加熱攪拌、超音波分散等の方法により溶解あるいは均一に分散する方法が挙げられる。

【0067】

塗布方法としては特に限定されるものではないが、ディップ法、スピンドル法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り等が挙げられる、窒素、アルゴン等の不活性ガス下で塗布する事が望ましい。

溶剤の蒸発法としては不活性ガス下あるいは真空中、オープンあるいはホットプレートでの加熱による方法を挙げる事が出来る。

【0068】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれによって限定されるものではな

い。

実施例 1

ブレティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン (Bulletin of Chemical Society of Japan)、1994年、第67巻、p.1749-1752に記載されている方法に従い、フェニルテトラアニリン (PTA)を得た。即ち、p-フェニレンジアミン12.977gをトルエン2リットルに溶解させ、これに脱水縮合剤であるテトラ-n-ブトキシチタン245.05gを溶解させ70℃で30分溶解させる。その後p-ヒドロキシジフェニルアミン53.346gを添加し、窒素雰囲気下反応温度100℃で24時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、濾液をトルエン、エーテルで順次洗浄した後乾燥して銀色結晶を得た。得られた結晶に対し25部のジオキサン、0.2当量のヒドラジン-水和物を加え、反応系内を窒素置換した後加熱還流して結晶を溶解した。得られた溶液に、トルエンを結晶に対し25部加えて溶液を懸濁し、加熱還流し、ジオキサンをさらに10部加え加熱還流して溶解し、得られた溶液を熱時濾過した。濾液から析出した固体を再結晶し、窒素雰囲気下トルエン-ジオキサン(1:1)、エーテルで順次洗浄した後濾取し、得られた結晶を減圧下60℃で10時間乾燥した。同様の再結晶操作をもう一度繰り返して白色結晶39.60gを得た(收率75%)。

【0069】

得られたPTA 1.000gに対し、5-スルホサリチル酸2.298g及びN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)17.50gを窒素雰囲気下加えて溶解し、得られた溶液に高粘度溶剤であるシクロヘキサンオール(c-HexOH 粘度 20℃ 68mP·s)52.50gを加え攪拌し、ワニスを作成した(固体分4.2%)。得られたワニスの外観、粘度を表1に示す。

【0070】

ITOガラス基板に対し、ワニスのスピンドルコートを行う直前まで40分オゾン洗浄を行った。得られたワニスをスピンドルコート法により上に塗布し、空気中180℃2時間焼成し、均一な薄膜とした。得られた薄膜の膜厚、導電率、表面粗さを表2に示す。

【0071】

同様の方法によって本発明の電荷輸送性ワニスを用いてITOガラス基板上に正孔輸送性薄膜を形成した後、真空蒸着装置内に導入し、 α -NPD、Alq₃、LiF、Alを順次蒸着した。膜厚はそれぞれ40 nm、60 nm、0.5 nm、100 nmとし、それぞれ 8×10^{-4} Pa以下の圧力となってから蒸着操作を行い、蒸着レートはLiFを除いて0.3~0.4 nm/sとし、LiFについては0.02~0.04 nm/sとした。蒸着操作間の移動操作は真空中行った。得られたOLED素子の特性を表3に示す。

【0072】

比較例1

実施例1に記載の方法を用いて合成及び精製を行って得たPTAに対し、5-スルホサリチル酸(5-SSA)及びN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を窒素雰囲気下加えて溶解し、ワニスを作成した。ワニスの外観、粘度を表1に示した。得られたワニスを用い、実施例1に記載の方法と同条件でITOガラス基板上に成膜した。得られた薄膜の膜厚、導電率、表面粗さを表2に示す。

比較例2

ITOガラス基板を40分間オゾン洗浄した後、真空蒸着装置内に導入し、実施例1に記載の方法と同条件で α -NPD、Alq₃、LiF、Alを順次蒸着した。得られたOLED素子の特性を表2に示す。

比較例3

ポリエレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸水溶液をスピンドル法により実施例1と同条件のITOガラス基板上に塗布し、空气中120℃1時間焼成し、均一な薄膜とした。得られた薄膜の膜厚、導電率、表面粗さを表1に示す。

【0073】

同様の方法によってITOガラス基板上に正孔輸送性薄膜を形成し、実施例1に記載の方法と同条件でOLED素子を作製した。得られたOLED素子の特性を表2に示す。

【0074】

実施例2

実施例1に記載の方法を用いて合成及び精製を行って得たPTA、及び5-SAを用いて、固形分量を4.2%に保ったまま溶剤比率や組成の変更を行った。得られたワニスの外観、粘度を表1に示す。

【0075】

高粘度溶剤であるc-HexOH、ジプロピレングリコール（以下DPGと略す 粘度 20°C 107mPa·s）を添加し、溶剤組成、比率の調整によって1~60mPa·sの粘度調整が可能であった。得られたそれぞれのワニスを使用して実施例1の方法を用いてOLED素子を作製すると、特性は実施例1の結果と同等であった。c-HexOH-DMAc（3:1）の溶剤を用いた場合には180°C焼成により最も平坦性の高い膜となったが、ジプロピレングリコール（DPG）-DMAc-ブチルセロソルブ（BCS）（7:1:2）を用いた場合、80°Cで前焼成を行った後180°C焼成を行う事によって平坦性のよい高電荷輸送性薄膜となった。添加溶剤によって低温焼成でも平坦性の高い膜が得られる様子が観察された。

【0076】

【表1】

表1

	溶剤	外観	粘度 [mPa・s]	成膜条件
実施例1	c-HexOH-DMAc (3:1)	緑色 透明溶液	12	180℃2時間
比較例1	DMF	淡緑色 透明溶液	1.4	180℃2時間
実施例2(1)	c-HexOH-DMAc (5:1)	緑色 透明溶液	15	180℃2時間
実施例2(2)	c-HexOH-DMAc (9:1)	緑色 透明溶液	21	180℃2時間
実施例2(3)	DPG-DMAc (9:1)	緑色 透明溶液	58	180℃2時間
実施例2(4)	DPG-DMAc-BCS (7:1:2)	緑色 透明溶液	22	80℃5分→ 180℃2時間

【0077】

【表2】

表2

	膜厚 [nm]	導電率 [S/cm] (100mA/cm ² 通電時)	Rms [nm]	Ra [nm]	Rmax [nm]
実施例 1	21	—	0.16	0.56	0.72
実施例 1	66	—	0.09	0.31	0.45
実施例 1	58	3.5 x 10 ⁻⁷	—	—	—
比較例 1	—	—	3.31	4.29	72.43
比較例 2	15	—	0.53	2.76	3.08
比較例 3	82	—	0.43	2.23	1.69
比較例 3	63	1.5 x 10 ⁻⁷	—	—	—

【0078】

【表3】

表3

	膜厚 [nm]	電流密度 [mA/cm ²]	電圧 [V]	輝度 [cd/m ²]	電流効 率 [cd/A]	発光開 始電圧 [V]	最高輝 度 [cd/m ²]	イオン化 ボテンシャル [eV]
実施例 1	21	10	8.1	410	3.9	2.75	18799	5.3
実施例 1	21	2.86	7.0	101	3.5	2.75	18799	5.3
比較例 2	—	10	9.2	330	3.2	4.50	10640	5.1
比較例 2	—	0.37	7.0	1.2	0.3	4.50	10640	5.1
比較例 3	42	10	6.9	230	2.8	2.75	5610	5.6
比較例 3	42	11.4	7.0	253	2.9	2.75	5610	5.6

【0079】

【発明の効果】

本発明の電荷輸送性ワニスを用いる事により、平坦性、均一性の非常に高い電荷輸送性薄膜を得る事が出来る。溶剤比率の変更によって粘度調整も容易であり

、数種類の溶剤の添加によって焼成温度の変化にも対応できる。電極表面に本発明の電荷輸送性薄膜を形成する事により電極表面の平坦化、均一化がなされ、電気短絡が防止される。本発明の電荷輸送性ワニスを用いる事により、簡便で低コストなウェットプロセスで電荷輸送性薄膜を得る事が出来る。有機EL素子の電荷注入層として用いる事により、電極表面の平坦化、本発明の電荷輸送性薄膜と接する有機層の界面の高平坦化が可能であり、電極と有機層のイオン化ポテンシャルの緩和による注入障壁の低下が可能である。また従来使用されている水溶液系の電荷輸送性ワニスに対して有機溶剤のみで使用する事が出来る。また共役系オリゴマー群を有機EL素子へ適用する事が可能となる。以上の結果発光開始電圧の低下、電流効率の向上、素子の長寿命化が達成される。高い平坦化性、良好なプロセス性を有するため、コンデンサ電極保護膜への応用や、帯電防止膜への応用も有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低分子量の電荷輸送性物質及び電荷受容性ドーパント物質を使用する系においても高い均一成膜性を有し、特にOLED素子及びPLED素子中で用いる事によって優れたEL素子特性、即ち低駆動電圧、高発光効率、長寿命を実現する、電荷輸送性ワニスを提供する事を目的とする。

【解決手段】 少なくとも一種の溶剤に溶解あるいは均一に分散している電荷輸送性オリゴマー（例えばオリゴアニリン等）またはポリマーからなる電荷輸送物質を含有する材料に対して、あるいは前記材料中の当該電荷輸送物質に電子あるいは正孔受容性ドーパント物質を加えた材料に対して、20℃で10～200mPa・sの粘度を有する高粘度溶剤（例えばシクロヘキサノール）を添加し、溶解あるいは均一に分散させてなる事を特徴とする電荷輸送性ワニスに関する。

【選択図】 なし

特願 2002-323871

出願人履歴情報

識別番号 [000003986]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
氏 名 日産化学工業株式会社